

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60663

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 2/10  
2/18

識別記号

F I

C 0 8 G 2/10  
2/18

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-226297

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月22日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社  
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 川口 邦明

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 芹澤 肇

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 山本 薫

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂の連続製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂を高い収率で工業的に長期間安定して連続製造する方法を提供する。

【解決手段】 水10～300ppmを含有する1,3-ジオキソランと三フッ化ホウ素及び／又は三フッ化ホウ素配位化合物 100～2000ppm(三フッ化ホウ素換算、対1,3-ジオキソラン)とを、トリオキサン非存在下で 0.5～300 秒連続混合し、その混合物をトリオキサンに添加供給してカチオン重合し、ポリアセタール樹脂を連続して製造する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 水10～300ppmを含有する1,3-ジオキソランと三フッ化ホウ素及び／又は三フッ化ホウ素配位化合物 100～2000ppm(三フッ化ホウ素換算、対1,3-ジオキソラン)とを、トリオキサン非存在下で 0.5～300 秒連続混合し、その混合物をトリオキサンに添加供給してカチオン重合することを特徴とするポリアセタール樹脂の連続製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はポリアセタール樹脂の製造方法に関し、詳しくは、ポリアセタール樹脂を高い収率で工業的に長期間安定して連続製造する方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は機械的性質、耐薬品性、摺動性等のバランスに優れ、且つ、その加工が容易であることにより代表的なエンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品その他の各種機械部品を中心として広く利用されている。近年、利用範囲の拡大に伴い、樹脂に対する要求性能も高度化する一方、樹脂の低コスト化の要求も高く、ポリアセタール樹脂を高収率で得る製造方法が求められている。特に、モノマーを増量したコポリマーの場合には、収率の低下が大きく、その改善が切望されている。ポリアセタール樹脂を高収率で得るために、触媒種の検討や触媒の添加方法の改良が行われている。代表的な例として、特開平2-6529号公報、同4-65412号公報、同4-65413号公報、及び特公平8-30103号公報では、ポリアセタール樹脂を製造するに際し、予め環状エーテルと重合触媒とを接触し混合した混合物をトリオキサンに連続的に添加する方法が開示されている。しかし、該方法では環状エーテルと重合触媒との接触部位に固体状或いは粘稠状の重合物、例えばポリジオキソラン等を生成し易く、これら生成物が環状エーテル及び／又は重合触媒の供給配管を閉塞させたり、これらの供給流量を不安定にする原因となるために、ポリアセタール樹脂を高い収率で工業的に長期間安定して連続製造することが困難となる。従って、配管内に発生する環状エーテルの重合物の生成を抑え、配管内の閉塞の改善を図ることは、ポリアセタール樹脂を安定して高収率で得るために重要であり、大いに切望されている点である。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる実状に鑑み、ポリアセタール樹脂を高い収率で工業的に長期間安定して連続製造する方法を提供することを目的とする。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、水を特定量含有する1,3-

ジオキソランと、三フッ化ホウ素及び／又は三フッ化ホウ素配位化合物とを特定条件下で接触し混合させ、更にその混合物をトリオキサンに添加供給しカチオン重合することにより、上述の課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、水10～300ppmを含有する1,3-ジオキソランと三フッ化ホウ素及び／又は三フッ化ホウ素配位化合物 100～2000ppm(三フッ化ホウ素換算、対1,3-ジオキソラン)とを、トリオキサン非存在下で 0.5～300 秒連続混合し、その混合物をトリオキサンに添加供給してカチオン重合することを特徴とするポリアセタール樹脂の連続製造方法に関する。

**【0005】**

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリアセタール樹脂の製造方法について説明する。本発明のポリアセタール樹脂は、トリオキサンと1,3-ジオキソランとを三フッ化ホウ素及び／または三フッ化ホウ素配位化合物を用いてカチオン重合したポリアセタール樹脂コポリマーを主体とする。その基本的な分子構造は特に限定されず、分岐・架橋構造を有するもの、ブロック成分を導入したもの等も包含される。また、その分子量、或いは熔融粘度は、熔融成形可能なものであれば、何ら限定されるものではないが、特に規定するならば、メルトインデックスが 0.1～100g/10min (ASTM D1238 に準拠)である。本発明に使用する1,3-ジオキソランの使用量は成形品の剛性、耐薬品性等を考慮すると、好ましくはトリオキサンに対して20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下である。また、本発明に使用する1,3-ジオキソランは水10～300ppmを含有することを特徴とする。該含有量が 10ppmよりも少ない場合には、1,3-ジオキソランと重合触媒との接触部位にポリジオキソランを生成し易く、供給配管の閉塞原因となり、また、供給流量を不安定にし、また、300ppmよりも多い場合には、重合活性が低下し、ポリアセタール樹脂を高い収率で得ることが難しくなり、いずれも、ポリアセタール樹脂を高い収率で長期間安定して連続製造するという点では不適である。特に好ましくは、1,3-ジオキソラン中に含有される水の量が20～200ppmである。本発明で1,3-ジオキソラン中に含有される水は、例えば、1,3-ジオキソラン自体を製造または精製する過程で、或いは、ポリアセタール樹脂を重合する前の過程で、1,3-ジオキソラン中に添加含有、或いは1,3-ジオキソラン中から脱水し調製させることができる。その添加方法としては、例えば、水、水蒸気、或いは空気中からの吸湿等が、又、脱水方法としては吸着剤、脱水剤の使用や蒸留等が挙げられるが、上記必要含有量を満たす様にすることが肝要であり、その範囲であれば調製方法は何ら制約を受けるものではない。従来、例えば特開平9-110953号公報、特開平9-111098号公報記載の実施例にある如く、ポリアセタール樹脂の製造において使用する1,3-

ージオキシソランやトリオキサンは、含有する水の量が十分少ないものを用いるのが一般的であり、上記のように本発明で規定する範囲の水を含有する1,3-ジオキシソランが、三フッ化ホウ素及び／または三フッ化ホウ素配位化合物と接触、混合する上で、工業的に有用であることは驚くべきことである。

【0006】本発明の製造方法においては、1,3-ジオキシソランの他に分子量を調整する成分、分岐・架橋構造を形成しうる成分等の他の化学成分を併用することも可能である。分子量調整をする成分としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジーη-ブチルエーテルの如きアルコキシ基を有する化合物が例示される。分子量調整をする成分の使用量は、好ましくはトリオキサンに対して0.5重量%以下、特に好ましくは0.4重量%以下である。また、分岐・架橋構造を形成しうる成分としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン及びその誘導体、ペンタエリスリトール及びその誘導体等が挙げられる。分岐・架橋構造を形成しうる成分の使用量は、好ましくはトリオキサンに対して0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。これらの分子量を調整する成分、分岐・架橋構造を形成しうる成分等の他の化学成分はトリオキサン中に添加しても、また、1,3-ジオキシソラン中に添加してもよく、また、他の有機溶剤等で一旦希釈して添加してもよい。

【0007】本発明に使用するカチオン重合触媒は、三フッ化ホウ素、及び、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物である。又、その必要使用量は1,3-ジオキシソランに対して三フッ化ホウ素換算で、100~2000ppmである。使用量が2000ppmよりも多い場合には、1,3-ジオキシソランと重合触媒との接触部位にポリジオキシソランを生成し易く、供給配管の閉塞原因となり、また供給流量を不安定にし、また、100ppmよりも少ない場合には、ポリアセタール樹脂を高い収率で得ることが難しくなり、いずれもポリアセタール樹脂を高い収率で長期間安定して連続製造するという点では不適である。特に好ましい使用量は、1,3-ジオキシソランに対して三フッ化ホウ素換算で、150~1800ppmである。尚、三フッ化ホウ素は窒素等の不活性気体と混合し

ても、又、三フッ化ホウ素配位化合物は有機溶剤等で一旦希釈してもよい。

【0008】本発明のポリアセタール樹脂の製造方法は、前述の、水10~300ppmを含有する1,3-ジオキシソランを、三フッ化ホウ素及び／又は三フッ化ホウ素配位化合物100~2000ppm(三フッ化ホウ素換算、対1,3-ジオキシソラン)と接触させ、トリオキサン非存在下で連続混合する方法である。トリオキサン非存在下での連続混合の方法としては、例えば、連続的に1,3-ジオキシソランと、三フッ化ホウ素及び／または三フッ化ホウ素配位化合物を配管内で合流させ混合する方法、連続的に合流させ更にスタティックミキサーにより混合する方法、攪拌機を備えた容器内で一旦混合した混合成分を供給する方法等が挙げられる。

【0009】また、その連続混合の時間は0.5~300秒である。混合時間が300秒を超える場合には、1,3-ジオキシソランと重合触媒との接触部位にポリジオキシソランを生成し易く、供給配管の閉塞原因となり、また、供給流量を不安定にし、また、0.5秒よりも少ない場合には、ポリアセタール樹脂を高い収率で得ることが難しくなり、いずれも、ポリアセタール樹脂を高い収率で長期間安定して連続製造するという点では不適である。特に好ましい混合時間は1~180秒である。また、好ましい混合温度は-70~150℃であり、特に-50~70℃が好ましい。本発明は上記方法により、配管内に発生するポリジオキシソランの生成を抑え、配管内の閉塞の改善を図ることができ、ポリアセタール樹脂を高い収率で且つ工業的に長期間安定して得ることができる。

【0010】上記方法で混合した1,3-ジオキシソランと三フッ化ホウ素及び／又は三フッ化ホウ素配位化合物との混合物は、液化化したトリオキサンに添加供給してカチオン重合を行う。トリオキサンへの混合物の添加供給としては、重合機内のトリオキサンへこれら混合物を供給する方法、混合物をトリオキサンで洗い流しながら重合機へ供給する方法、更に、混合物をトリオキサンで洗い流しながらスタティックミキサーで混合しつつ重合機へ供給する方法等が例示される。また、その重合は、固体粉塊状のポリマーを得る塊状重合法により行う。重合機としては、連続式混合反応機が使用され、内部に2本の駆動軸を有し、駆動軸にスクリュウ、パドル、円盤、ピン、羽根等の混合手段が直結されたニーダー・コニーダー型重合機や一軸又は二軸押出機等が例示される。また、重合温度は65~135℃に保つことが好ましい。

【0011】重合後の失活は、重合反応後、重合機より排出される生成反応物、あるいは、重合機中の反応生成物に塩基性化合物、あるいは、その水溶液等を加えて行う。重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いは、アルカリ金属、アルカリ土

類金属の水酸化物塩類、その他公知の触媒失活剤が用いられる。かかる重合方法および失活方法の後、必要に応じて更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を従来公知の方法にて行う。更に、不安定末端部の分解除去または安定物質による不安定末端の封止等、必要に応じて公知の方法にて安定化処理を行い、必要な各種安定剤を配合する。ここで用いられる安定剤としては、ヒンダートフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等のいずれか1種または2種以上を挙げることができる。更に、本発明を阻害しない限り、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填剤等を1種または2種以上添加することができる。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂の製造方法により、ポリアセタール樹脂を高い収率で、工業的に長期間安定して得ることができる。また、本発明で得られたポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐薬品性、摺動性等のバランスに優れ、また、成形加工性に優れることにより、射出成形品他、押出成形品、ブロー成形品、発泡成形品等の各種分野で有用である。

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ異方向に150rpmで回転させながら、その一端に分子量調節剤としてメチラール0.05重量%（対トリオキサン）を添加含有するトリオキサンを連続的に供給した。続いて同時に水40ppmを含有する1,3-ジオキソラン3.3重量%（対トリオキサン）と、三フッ化ホウ素500ppm（対1,3-ジオキソラン）とを接触させ更にトリオキサン非存在下で、スタティックミキサー中を通し、混合時間5秒とした後、その混合物（-5℃に冷却）を重合機に連続的に供給しながら、カチオン・塊状重合を連続的に行った。連続運転を480時間行なったが、配管内に発生するポリジオキソランの生成は見られず、配管内の閉塞を防ぐことができた。また、1,3-ジオキソラン及び三フッ化ホウ素の供給流量は一定値を常に示し、安定的にポリアセタール樹脂を製造することが出来た。重合機排出口から排出された反応生成物を速やかに破砕機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え、粒子に粉碎すると同時に触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、ポリアセタール樹脂を得た。重合収率は供給原料に対し

83重量%と高い値を示した。

#### 【0014】比較例1

水5ppmを含有する1,3-ジオキソランを用いた以外は実施例1と同様に、1,3-ジオキソランと三フッ化ホウ素とを接触させ、更にトリオキサン非存在下で、スタティックミキサー内で混合し、その混合物を重合機に連続的に供給しながら、カチオン・塊状重合を連続的に行なった。連続運転を50時間行なったところで、三フッ化ホウ素の供給流量に乱れを生じ、更に約2時間後、三フッ化ホウ素の供給流量はゼロを示し、重合機が停止した。配管内部を調べたところ、白色固体状のポリジオキソランの生成が見られ、配管内が閉塞していた。

#### 【0015】比較例2

三フッ化ホウ素を3000ppm（対1,3-ジオキソラン）とした以外は実施例1と同様に、1,3-ジオキソランと三フッ化ホウ素とを接触させ、更にトリオキサン非存在下で、スタティックミキサー内で混合し、その混合物を重合機に連続的に供給しながら、カチオン・塊状重合を連続的に行なった。連続運転を2時間行なったところで、三フッ化ホウ素の供給流量はゼロを示し、重合機が停止した。配管内部を調べたところ、薄い褐色と白色の固体状のポリジオキソランの生成が見られ、配管内が閉塞していた。

#### 【0016】比較例3

1,3-ジオキソランと、三フッ化ホウ素とを接触させ、ループ状の配管内で1200秒混合する方法を用いた以外は実施例1と同様に、1,3-ジオキソランと三フッ化ホウ素とを接触させ、更にトリオキサン非存在下で、スタティックミキサー内で混合し、その混合物を重合機に連続的に供給しながら、カチオン・塊状重合を連続的に行なった。連続運転を80時間行なったところで、三フッ化ホウ素および1,3-ジオキソランの供給流量に乱れを生じたため運転をとりやめ、配管内部を調べたところ、粘稠状のポリジオキソランの生成が一部で見られていた。

#### 【0017】比較例4

水500ppmを含有する1,3-ジオキソランを用いた以外は実施例1と同様に、1,3-ジオキソランと三フッ化ホウ素とを接触させ、更にトリオキサン存在下で、スタティックミキサー内で混合し、その混合物を重合機に連続的に供給したが、重合活性が低いいためか、重合機内に堆積した重合反応物と液状のオリゴマー及びモノマーとの混合物が高粘度となり、重合機が高負荷を受けて停止した。

#### 【0018】比較例5

実施例1と同様の連続式混合反応機を用い、1,3-ジオキソラン3.3重量%、及び、メチラール0.05重量%（いずれも対トリオキサン）を添加含有するトリオキサンを同軸配管の外側から供給し、又、同軸配管の内側を流れる三フッ化ホウ素500ppm（対1,3-ジオキソラン）を洗い流しながら重合機に連続的に供給し、カチオン・塊状

重合を行った。重合機排出口から排出された反応生成物を速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え、粒子に粉碎する

と同時に触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、ポリアセタール樹脂を得たが、重合収率は供給原料に対し69重量%と低い値を示した。